

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 8 月 19 日 (19.08.2004)

PCT

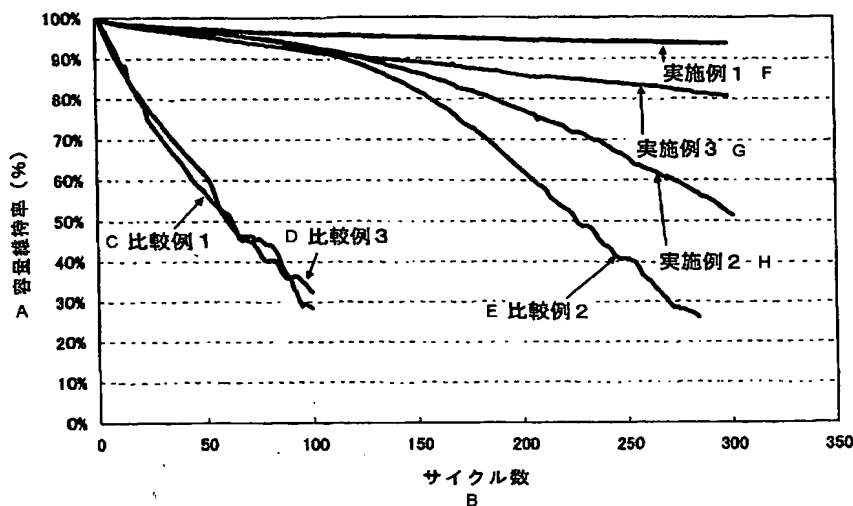
(10) 国際公開番号
WO 2004/070863 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/58, 4/02, 10/40, 4/62 5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000358
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 19 日 (19.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-025761 2003 年 2 月 3 日 (03.02.2003) JP
特願 2003-195652 2003 年 7 月 11 日 (11.07.2003) JP
特願 2003-392395 2003 年 11 月 21 日 (21.11.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 康文 (TAKAHASHI, Yasufumi) [JP/JP]; 〒 6512109 兵庫県神戸市西区前開南町 2-4-2-102 Hyogo (JP). 藤本 洋行 (FUJIMOTO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒 6530014 兵庫県神戸市長田区御蔵通 2-13-1-108 Hyogo (JP). 木下 晃 (KINOSHITA, Akira) [JP/JP]; 〒 6512116 兵庫県神戸市西区南別府 1-21-1-202 Hyogo (JP). 藤原 豊樹 (FUJIHARA, Toyoki) [JP/JP]; 〒 6512114 兵庫県神戸市西区今寺 28-7-301 Hyogo (JP). 戸出 晋吾 (TODE, Shingo) [JP/JP]; 〒 6520047 兵庫県神戸市兵庫区下沢通 6-1-29-405 Hyogo (JP). 中根 育朗 (NAKANE, Ikuro) [JP/JP]; 〒 6540102 兵庫県神戸市須磨区東白川台 4-1-26 Hyogo (JP). 藤谷 伸 (FUJITANI, Shin) [JP/JP]; 〒 6512109 兵庫県神戸市西区前開南町 2-12-1-604 Hyogo (JP).

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



A...CAPACITY MAINTENANCE RATE
B...NUMBER OF CYCLES
C...COMPARATIVE EXAMPLE 1
D...COMPARATIVE EXAMPLE 3
E...COMPARATIVE EXAMPLE 2
F...EXAMPLE 1
G...EXAMPLE 3
H...EXAMPLE 2

(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode containing a negative electrode active material, and a nonaqueous electrolyte is characterized in that the positive electrode active material is composed of a lithium transition metal oxide having a layer structure and containing Li and Co and further contains a group IVA element and group IIA element of the periodic table.

[続葉有]



(74) 代理人: 目次 誠, 外(METSUGI, Makoto et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町 1 丁目 6 番 5 号 西村ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、正極活物質が、LiとCoを含有し、層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物であって、周期律表IVA族元素とIIA族元素をさらに含有する正極活物質であることを特徴としている。

明 細 書

非水電解質二次電池

5 技術分野

本発明は、非水電解質二次電池及びその使用方法に関するものである。

背景技術

近年、金属リチウム、もしくはリチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、または炭素材料などを負極活物質とし、化学式 $LiMO_2$ (Mは遷移金属) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とした非水電解質二次電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

上記リチウム遷移金属複合酸化物の代表的な例としては、コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) が挙げられ、これは非水電解質二次電池の正極活物質として既に実用化されている。しかしながら、上記のコバルト酸リチウムを単独で用いた場合には、充放電サイクルに伴う容量低下が認められた。

このような容量低下を改善するため、コバルト以外の他の元素を添加することが試みられている。その1つとして、特許第2855877号公報においては、コバルト酸リチウムにジルコニウムを添加することが検討されている。

特許第3045998号公報においては、ニッケルコバルト酸リチウムに、Ti、Zr、あるいはこれらの組み合わせと、Mg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせとを添加することが提案されている。

コバルト酸リチウムなどのリチウム遷移金属酸化物を正極活物質とし

て用い、炭素材料などを負極活物質として用いた非水電解質二次電池においては、一般に充電終止電圧を4.1～4.2Vとしている。この場合、正極活物質は、その理論容量に対して50～60%しか利用されていない。従って、充電終止電圧をより高くすれば、正極の容量（利用率）を向上させることができ、容量及びエネルギー密度を高めることができる。しかしながら、電池の充電終止電圧を高めて、正極の充電深度を深くすると、正極活物質の構造劣化及び正極表面における電解液の分解等が生じやすくなる。このため、充放電サイクルによる劣化は、従来の4.1～4.2Vを充電終止電圧とする場合よりも顕著になった。

10

発明の開示

本発明の目的は、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる非水電解質二次電池及びその使用方法を提供することにある。

15

本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であり、正極活物質が、LiとCoを含有し、層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物であって、周期律表IVA族元素とIIA族元素をさらに含有することを特徴としている。

20

本発明に従い上記正極活物質を用いることにより、充電終止電圧を4.3V以上にして充放電しても、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく充放電することができる。従って、充放電容量を従来よりも高めることができる。

25

従来のコバルト酸リチウムなどを正極活物質として用い、充電終止電圧を4.3V以上に高めた場合に、充放電サイクル特性が低下する理由について、現時点では明らかではない。しかしながら、電池が充電され

て正極活物質が酸化された際に、酸化状態が高くなった遷移金属元素(Co)が活物質表面で触媒的に作用して電解液の分解を引き起こし、また正極活物質の結晶構造の破壊を引き起こすものと推測される。本発明に従い、正極活物質に、周期律表 IVA族元素と IIA族元素をさらに含有
5 することにより、遷移金属元素の酸化状態が変化し、電解液の分解あるいは正極活物質の結晶構造の破壊が低減されるものと推測される。

周期律表 IVA族元素として具体的には、Ti、Zr、及びHfが挙げられる。これらの中でもZrが特に好ましい。周期律表 IIA族元素として具体的には、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、及びRaが挙げられ
10 る。これらの中でも、Mg、Ca、Sr、及びBaが好ましく、Mgが特に好ましい。

本発明においては、周期律表 IVA族元素が化合物としてリチウム遷移金属酸化物の表面に付着していることが好ましい。すなわち、IVA族元素の化合物がリチウム遷移金属酸化物の表面に付着することにより、
15 IVA族元素が正極活物質に含まれていることが好ましい。また、IVA族元素の化合物は、粒子の形態でリチウム遷移金属酸化物の表面に付着していることが好ましい。

IVA族元素が、リチウム遷移金属酸化物の表面に付着していることにより、IVA族元素は、リチウム遷移金属酸化物の結晶構造の安定化
20 に寄与するのではなく、充放電時の正極活物質表面でのリチウムイオン及び電子の授受を容易にし、劣化反応である電解液の酸化分解を抑制できるものと考えられる。

また、IIA族元素を同時に添加すると、IVA族元素を含む化合物とリチウム遷移金属酸化物の両方にIIA族元素が拡散するとともに、IVA族
25 元素を含む化合物とリチウム遷移金属酸化物とが強固に焼結されることが確認されている。従って、IIA族元素の添加により、IVA族元素を含

む化合物とリチウム遷移金属酸化物の接合状態が強くなり、電解液の分解抑制の効果が大幅に向上するものと考えられる。また、後述するように、IIA族元素のみを添加した場合には、サイクル特性の向上がほとんど認められないことから、IIA族元素自体はサイクル特性の改善に寄与しないものと考えられる。

特許第2855877号公報においては、コバルト酸リチウムの表面に ZrO_2 や Li_2ZrO_3 などの化合物を被覆することにより、充放電サイクル特性が改善されることが報告されている。これは、コバルト酸リチウムの表面を ZrO_2 などの化合物で被覆し、電解液と接触させないことにより、電解液の分解を抑制させたり、結晶破壊を抑制しているものと思われる。これに対し、本発明においては、上述のようにリチウム遷移金属酸化物の表面にサブミクロンオーダーから数マイクロメートルのIVA族元素の化合物が付着した状態であり、リチウム遷移金属酸化物の全面を被覆するような状態ではない。

また、特許第3045998号公報においては、リチウム遷移金属酸化物に周期律表IVA族元素とIIA族元素をドーピングさせることにより、充放電サイクル特性が改善されることが報告されている。これは、リチウム遷移金属酸化物の表面の電荷バランスをとり、過充電状態を抑制することにより、電解液の分解を低減したり、結晶破壊を抑制し、充放電サイクル特性を改善させているものと思われる。特許第3045998号公報は、このようにリチウム遷移金属酸化物中に上記元素をドーピングするものであり、本発明のようにIVA族元素の化合物をリチウム遷移金属酸化物の表面に付着させるものではない。

本発明では、IVA族元素をリチウム遷移金属酸化物にドーピングさせていないことから、これによる可逆容量の低下がない。また、リチウム遷移金属酸化物の大部分の表面が電解液と接触しているため、充放電特性

を低下させることなく、サイクル特性を改善することができる。このような点において、特許第2855877号公報及び特許第3045998号公報の技術とは大きく異なっている。

5 本発明において、LiとCoを含有し、層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物としては、コバルト酸リチウムが好ましい。従って、本発明において用いる正極活物質としては、コバルト酸リチウムに周期律表IVA族元素とIIA族元素を含有させたものが好ましく用いられる。ニッケルが遷移金属の主材（50モル%以上）である場合、ニッケルの触媒的作用は、コバルトよりも大きいため、電解液の分解が起こりやすくなる。
10 る。また、マンガンが遷移金属の主材である場合には、マンガンの溶出や結晶構造の崩壊が生じやすくなる。また、ニッケルやマンガン以外の遷移金属を主材とした場合には、コバルトを主材としたコバルト酸リチウムよりも容量が低くなる。従って、本発明においては、上述のようにコバルト酸リチウムが好ましい。

15 また、本発明において、正極活物質中の周期律表IVA族元素とIIA族元素の合計の含有量は、これらの元素と、リチウム遷移金属酸化物中の遷移金属との合計に対して、3モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは2モル%未満である。IVA族元素及びIIA族元素が多くなりすぎると、充放電特性が低下する場合がある。また、IVA族元素
20 とIIA族元素の合計の含有量の下限值としては、0.5モル%以上であることが好ましい。これらの元素の合計の含有量が少なくなりすぎると、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができるといふ本発明の効果が十分に得られなくなる場合がある。

25 本発明における正極活物質が、コバルト酸リチウムにIVA族元素とIIA族元素を含有させたものである場合、本発明の正極活物質として、例

5 えば、一般式 $L i_a M_x N_y C o_z O_2$ ($0 < a \leq 1.1$, $x > 0$, $y > 0$, $0.97 \leq z \leq 1.0$, $0 < x + y \leq 0.03$) で表される化合物を挙げることができる。ここで、IVA族元素とIIA族元素の合計の含有量は、3モル%以下とされている。上述のように、この含有量が好ましい範囲

5 である $0.5 \sim 3$ モル%である場合、 $x + y$ は、 $0.005 \leq x + y \leq 0.03$ の式を満足する。

また、本発明においては、正極活物質中に、IVA族元素とIIA族元素が実質的に等モル量含まれていることが好ましい。実質的に等モル量とは、上記の一般式において、 x 及び y が、以下の式を満足するという意

10 味である。

$$0.45 \leq x / (x + y) \leq 0.55$$

$$0.45 \leq y / (x + y) \leq 0.55$$

すなわち、 x / y は、以下の式を満足する。

$$\begin{aligned}
 & (0.45 / 0.55 =) 0.82 \leq x / y \leq 1.2 (= 0.55 / 0.45) \\
 & 15 \quad 0.45)
 \end{aligned}$$

IVA族元素とIIA族元素が実質的に等モル量含まれることにより、本発明の効果をより十分に得ることができる。

本発明において正極活物質の比表面積は、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。正極活物質の比表面積が $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であること

20 により、電解液と接触する面積が少なくなるので、電解液の分解を、さらに低減することができる。

本発明において、充電終止電圧を 4.4 V とした場合の正極と負極の対向する部分における充電容量比 (負極充電容量 / 正極充電容量) は $1.0 \sim 1.2$ の範囲内であることが好ましい。このように、正極と負極の

25 充電容量比を 1.0 以上に設定しておくことにより、負極の表面に金属リチウムが析出するのを防止することができる。従って、電池のサイク

ル特性及び安全性を高めることができる。なお、この場合の負極活物質は金属リチウム以外の活物質である。

本発明において用いる非水電解質の溶媒としては、従来よりリチウム二次電池の電解質の溶媒として用いられているものを用いることができる。これらの中でも、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒が特に好ましく用いられる。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。

一般に、環状カーボネートは、高い電位において分解を生じやすいので、4.3 V以上の高い電圧で電池を充電する場合、溶媒中の環状カーボネートの含有割合は10～30体積%の範囲内であることが好ましい。負極活物質として黒鉛材料を用いる場合、環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート（EC）を用いることが好ましい。しかしながら、エチレンカーボネートは、高い電位で分解を生じやすいので、高い電位における分解を抑制するためには、エチレンカーボネートの代わりに、より酸化分解しにくいプロピレンカーボネート及び／またはブチレンカーボネートを用いてもよい。また、エチレンカーボネートなどの環状カーボネートの混合割合を低くしてもよい。

本発明における非水電解質の溶質としては、リチウム二次電池において一般に溶質として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合

物が例示される。これらの中でも、 LiPF_6 （ヘキサフルオロリン酸リチウム）が好ましく用いられる。高い充電電圧で充電する場合、正極の集電体であるアルミニウムが溶解しやすくなるが、 LiPF_6 の存在下では、 LiPF_6 が分解することにより、アルミニウム表面に被膜が形成され、この被膜によってアルミニウムの溶解を抑制することができる。従って、リチウム塩としては、 LiPF_6 を用いることが好ましい。

また、本発明においては、正極に導電剤を含有させることができる。導電剤として炭素材料が含有される場合、該炭素材料の含有量は、正極活物質と導電剤と結着剤の合計に対して5重量%以下であることが好ましい。これは、特に高い充電終止電圧で充電する際、炭素材料の表面上で電解液の分解反応がしやすいからである。

本発明の非水電解質二次電池の使用方法は、上記本発明の非水電解質二次電池を使用する方法であり、充電終止電圧4.3V以上で充電することを特徴としている。

すなわち、本発明の使用方法は、正極電解質を含む正極と、負極電解質を含む負極と、非水電解質とを備え、正極活物質がLiとCoを含有し、層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物であって、周期律表IV A族元素とIIA族元素をさらに含有する化合物である非水電解質二次電池を、充電終止電圧4.3V以上で充電することを特徴としている。

本発明の非水電解質二次電池は、充電終止電圧4.3V以上で充電しても、充放電サイクル特性の低下を伴うことがない。従って、本発明の使用方法に従うことにより、良好な充放電サイクル特性で、充電終止電圧を4.3V以上にして充放電を行うことができる。従って、従来よりも、高い充放電容量を得ることができる。

25

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に従う電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図 2 は、本発明に従う電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図 3 は、本発明に従う電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図 4 は、本発明の実施例 1 において用いた正極活物質の S E M 反射電子像を示す図である（図中のスケールは $1\ \mu\text{m}$ を示す）。

図 5 は、本発明の実施例 1 において用いた正極活物質の T E M 像を示す図である（図中のスケールは $0.1\ \mu\text{m}$ を示す）。

図 6 は、本発明の実施例 4 において用いた正極活物質の S E M 反射電子像を示す図である（図中のスケールは $1\ \mu\text{m}$ を示す）。

10 図 7 は、比較例 2 において用いた正極活物質の T E M 像を示す図である。

図 8 は、図 5 におけるスポット 1 での E D S 測定結果を示す図である。

図 9 は、図 5 におけるスポット 2 での E D S 測定結果を示す図である。

15 図 10 は、図 7 におけるスポット 1 での E D S 測定結果を示す図である。

図 11 は、図 7 におけるスポット 2 での E D S 測定結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

20 以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

< 実験 1 >

（実施例 1）

25 [正極活物質の作製]

Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 ZrO_2 及び MgO を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zr}:\text{M}$

g のモル比が 1 : 0.99 : 0.005 : 0.005 となるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて 850℃ で 24 時間熱処理し、その後粉碎することにより、平均粒子径が 13.9 μm、BET 比表面積が 0.4 m²/g であるリチウム遷移金属酸化物を得た。

5 〔正極の作製〕

以上のようにして得た正極活物質と、導電剤としての炭素と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比で 90 : 5 : 5 となるように、N-メチル-2-ピロリドンに添加して混練し、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔の上に塗布した後乾燥し、その後圧延ロールを用いて圧延し、集電タブを取り付けて正極を作製した。

〔負極の作製〕

増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、負極活物質としての人造黒鉛と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムとを、負極活物質 : 結着剤 : 増粘剤の重量比が 95 : 3 : 2 となるように添加した後混練し、負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔の上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けて負極を作製した。

〔電解液の作製〕

20 エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを体積比 3 : 7 となるように混合した溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) を、その濃度が 1 モル/リットルとなるように溶解して、電解液を作製した。

〔電池の作製〕

25 上記の正極及び負極を、セパレータを介して対向するように配置し、これを巻き取って電極の巻取り体を作製した。アルゴン雰囲気下のグロ

ープボックス中で、この電極の巻取り体を電解液とともに、アルミニウムラミネートからなる外層体に封入して、電池規格サイズとして、厚み 3.6 mm×幅 3.5 cm×長さ 6.2 cmの非水電解質二次電池 A 1 を作製した。

- 5 なお、使用した正極活物質及び負極活物質の量は、充電終止電圧を 4.4 Vとした場合の正極と負極の充電容量比（負極の充電容量／正極の充電容量）が、1.15となるようにしている。なお、この正極と負極の充電容量比は、以下の実施例及び比較例においても同様である。

（実施例 2）

- 10 正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 ZrO_2 、及び MgO を、 $\text{Li} : \text{Co} : \text{Zr} : \text{Mg}$ のモル比が 1 : 0.99 : 0.0075 : 0.0025 となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池 A 2 を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は 14.0 μm
15 mであり、BET比表面積は 0.39 m^2/g であった。

（実施例 3）

- 正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 ZrO_2 、及び MgO を、 $\text{Li} : \text{Co} : \text{Zr} : \text{Mg}$ のモル比が 1 : 0.99 : 0.0025 : 0.0075 となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池
20 A 3 を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は 14.2 μm mであり、BET比表面積は 0.32 m^2/g であった。

（実施例 4）

- 正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 HfO_2 、及び MgO を、 $\text{Li} : \text{Co} : \text{Hf} : \text{Mg}$ のモル比が 1 : 0.99 : 0.005 :
25 0.005 となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして正

極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池A4を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $13.6\mu\text{m}$ であり、BET比表面積は $0.39\text{m}^2/\text{g}$ であった。

(実施例5)

- 5 正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 TiO_2 、及び MgO を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ti}:\text{Mg}$ のモル比が $1:0.99:0.005:0.005$ となるように混合したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池A5を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $13.6\mu\text{m}$ であり、BET比表面積は $0.56\text{m}^2/\text{g}$ であった。

(実施例6)

電解液の調製において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比2:8で混合したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池A6を作製した。

- 15 (実施例7)

電解液の調製において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比1:9で混合したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池A7を作製した。

(実施例8)

- 20 電解液の調製において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比5:5で混合したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池A8を作製した。

(実施例9)

- 25 正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 ZrO_2 、及び MgO を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zr}:\text{Mg}$ のモル比が $1:0.98:0.01:0.01$ となるように混合したこと以外は、実施例1と同様にして

正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池 A 9 を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $13.6 \mu\text{m}$ であり、BET 比表面積は $0.45 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

(比較例 1)

- 5 正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 と Co_3O_4 を、 $\text{Li} : \text{Co}$ のモル比が $1 : 1$ となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を作製し、得られた正極活物質を用いて非水電解質二次電池 X 1 を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $11.1 \mu\text{m}$ であり、BET 比表面積は $0.33 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

10 (比較例 2)

- 正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、及び ZrO_2 を、 $\text{Li} : \text{Co} : \text{Zr}$ のモル比が $1 : 0.99 : 0.01$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池 X 2 を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $13.8 \mu\text{m}$ であり、BET 比表面積は $0.43 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

(比較例 3)

- 正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、及び MgO を、 $\text{Li} : \text{Co} : \text{Mg}$ のモル比が $1 : 0.99 : 0.01$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池 X 3 を作製した。得られた正極活物質の平均粒子径は $11.3 \mu\text{m}$ であり、BET 比表面積は $0.28 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

- 25 実施例 1 ～ 5 及び 9 並びに比較例 1 ～ 3 の各電池における正極活物質中の IVA 族元素の含有量及び Mg の含有量、正極活物質の BET 比表面積、及び平均粒子径を表 1 に示す。

表 1

	電池	正極活物質中の IVA 族元素の 種類	正極活物質中の IVA 族元素の 含有量 (mol%)	正極活物質中の Mg の含有量 (mol%)	BET 比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)
実施例1	A1	Zr	0.5	0.5	0.40	13.9
実施例2	A2		0.75	0.25	0.39	14.0
実施例3	A3		0.25	0.75	0.32	14.2
実施例4	A4	Hf	0.5	0.5	0.39	13.6
実施例5	A5	Ti	0.5	0.5	0.56	13.6
実施例9	A9	Zr	1.0	1.0	0.45	13.6
比較例1	X1	—	0	0	0.33	11.1
比較例2	X2	Zr	1.0	0	0.43	13.8
比較例3	X3	—	0	1.0	0.28	11.3

〔サイクル特性の評価〕

上記のようにして作製した実施例1～5及び9並びに比較例1～3の
5 各電池について、充放電サイクル特性を以下のようにして評価した。

各電池を、650mAの定電流で、電圧が4.4Vに達するまで充電し、さらに4.4Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより、電池の充放電容量(mAh)を測定した。

10 上記のようにして充放電を行い、100サイクル後の容量維持率及び250サイクル後の容量維持率を測定した。なお、100サイクル後の容量維持率及び250サイクル後の容量維持率は、以下のようにして計算した。

100サイクル後の容量維持率(%) = (100サイクル目の放電容量) / (1サイクル目の放電容量) × 100

250サイクル後の容量維持率(%) = (250サイクル目の放電容量) / (1サイクル目の放電容量) × 100

比較例1及び3については、充放電サイクルによる容量劣化が著しいため、100サイクルで試験を中止した。

各電池の100サイクル後の容量維持率及び250サイクル後の容量維持率を表2に示す。また、図1及び図2には、電池A1～A5及びX1～X3の各サイクルにおける容量維持率を示す。

5

表 2

	電池	正極活物質中の IVA 族元素の種類	正極活物質中の IVA 族元素の含有量 (mol%)	正極活物質中の Mg の含有量 (mol%)	100 サイクル後の容量維持率 (%)	250 サイクル後の容量維持率 (%)
実施例1	A1	Z r	0.5	0.5	95.9%	94.0%
実施例2	A2		0.75	0.25	93.0%	65.7%
実施例3	A3		0.25	0.75	92.2%	85.4%
実施例4	A4	H f	0.5	0.5	91.5%	84.2%
実施例5	A5	T i	0.5	0.5	90.0%	81.7%
実施例9	A9	Z r	1.0	1.0	93.6%	81.4%
比較例1	X1	—	0	0	28.5%	—
比較例2	X2	Z r	1.0	0	92.4%	40.5%
比較例3	X3	—	0	1.0	32.5%	—

表2及び図1から明らかなように、本発明に従う電池A1、A2及びA3においては、比較の電池X1～X3に比べ、容量維持率が高くなっており、本発明に従うことにより優れた充放電サイクル特性が得られることがわかる。また、電池A1と電池A2及び電池A3との比較から、ZrとMgを実質的に等しくなるように含有させることにより、充放電特性がより良好になることがわかる。

また、表2及び図2から明らかなように、Zrに代えて、HfまたはTiを用いた本発明に従う電池A4及びA5も、電池A1と同様の優れた特性を示すことがわかる。また、電池A1と、電池A4及びA5との比較から、周期律表 IVA 族元素としてZrを用いた場合に、特に充放電特性に優れることがわかる。

また、電池A1～A3と電池A9との比較から明らかなように、周期律表 IVA 族元素と IIA 族元素の合計の含有量が、2モル%未満である

ときに、特に優れた充放電サイクル特性が得られる。

次に、電解液中の EC と DEC の含有割合を変化させた電池 A 6、A 7 及び A 8 について、上記と同様に充放電サイクル特性を評価した。250 サイクル後の容量維持率を表 3 に示す。また、図 3 に、各電池の各 5 サイクルにおける容量維持率を示す。

なお、表 3 及び図 3 には、電池 A 1 の結果も示している。

表 3

	電池	電解液中の EC の含有量 (体積%)	電解液中の DEC の含有量 (体積%)	250 サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例 1	A 1	3 0	7 0	9 4 . 0 %
実施例 6	A 6	2 0	8 0	8 9 . 0 %
実施例 7	A 7	1 0	9 0	9 1 . 4 %
実施例 8	A 8	5 0	5 0	8 2 . 8 %

10 表 3 及び図 3 から明らかなように、本発明に従う電池 A 1 及び A 6 ～ A 8 は、いずれも優れた充放電サイクル特性を示すことがわかる。また、これらの中でも、環状カーボネートである EC の含有割合が 1 0 ～ 3 0 体積%の場合に、特に優れた充放電サイクル特性を示すことがわかる。

< 実験 2 >

15 実験 1 において作製した電池 A 1 (実施例 1)、電池 X 1 (比較例 1)、及び電池 X 2 (比較例 2) の各電池について、充電終止電圧を 4 . 4 V に代えて、4 . 2 V として上記実験 1 と同様に充放電サイクル特性を評価した。評価結果を表 4 に示す。

表 4

	電池	正極活物質中の Zr の含有量 (モル%)	正極活物質中の Mg の含有量 (モル%)	100 サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例 1	A 1	0. 5	0. 5	9 6. 6
比較例 1	X 1	0	0	9 5. 1
比較例 2	X 2	1. 0	0	9 6. 1

表 4 に示す結果から明らかなように、本実験では、充電終止電圧を 4. 2 V としているため、充電終止電圧を 4. 4 V とした実験 1 の場合に比べ、本発明に従う電池 A 1 と比較電池 X 1 及び X 2 との容量維持率における差が小さくなっている。しかしながら、電池 A 1 の方が、容量維持率において、比較電池 X 1 及び X 2 よりも良好であることは明らかである。本実験においては、100 サイクルまでしか実験を行っていないが、図 1 から明らかなように、サイクル数を多くすることにより、その差は大きくなるので、さらにサイクル数を高めることにより、電池 A 1 と比較電池 X 1 及び X 2 との差はより大きくなるものと思われる。

〔電子顕微鏡による観察〕

実施例 1、実施例 4 及び比較例 2 において用いたそれぞれの正極活物質を電子顕微鏡で観察した。

図 4 は実施例 1 において用いた正極活物質の SEM 反射電子像であり、図 5 は実施例 1 において用いた正極活物質の TEM 像である。図 4 及び図 5 から明らかなように、大きな粒子の表面に小さな粒子が付着している。

図 5 に示す TEM 像における含有金属元素の定性を、EDS（エネルギー分散分光法）により評価した。EDS 測定結果を図 8 及び図 9 に示す。図 8 は図 5 におけるスポット 1 での EDS 測定結果を示しており、図 9 は図 5 におけるスポット 2 での EDS 測定結果を示している。図 8 及び図 9 から明らかなように、図 2 の TEM 像において、スポット 1 に

おいてはC oがほとんど検出されず、スポット2ではZ rが全く検出されていない。このことから、スポット1の付着粒子は、Z rを含む化合物粒子であり、スポット2はZ rを含有しないL i C o O₂粒子であることがわかる。すなわち、コバルト酸リチウムの粒子の表面にZ rの化合物粒子が付着した状態となっている。図4から、コバルト酸リチウムの粒子の表面は、その大部分（80%以上）が露出した状態であることがわかる。

また、図8及び図9から明らかなように、Mgについては、スポット1及びスポット2の両方で検出されている。従って、Mgは、Z rの化合物粒子とコバルト酸リチウムの粒子の両方に拡散して含有されていることがわかる。

図6は、実施例4において用いた正極活物質のSEM反射電子像である。図6から明らかなように、大きな粒子の表面に小さな粒子が付着した状態で含まれている。従って、IVA族元素として、Hfを用いた場合にも、Zrの場合と同様に、Hfを含む粒子が、コバルト酸リチウム粒子の表面に粒子の形態で付着していることがわかる。

図7は、比較例2において用いた正極活物質のSEM反射電子像である。また、図10は、図7におけるスポット1でのEDS測定結果を示しており、図11は、図7におけるスポット2でのEDS測定結果を示している。

図7から明らかなように、Mgを含有させていない比較例2においても、大きな粒子2の表面に小さな粒子1が付着した状態となっている。図10及び図11から明らかなように、スポット1では、Zrが含有されており、スポット2ではZrが含有されていない。従って、Mgを含有させない場合においても、Zrの化合物がコバルト酸リチウム粒子の表面に付着した状態となることがわかる。しかしながら、図5と図7の

比較から明らかなように、Mgを含有した場合には、表面におけるZrの化合物粒子が、強固に付着しており、良好な焼結状態であることがわかる。このような表面におけるZr化合物の強固な付着状態により、良好なサイクル特性がもたらされるものと思われる。

- 5 本発明によれば、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる。

請 求 の 範 囲

1. 正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、
- 5 前記正極活物質が、LiとCoを含有し、層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物であって、周期律表IVA族元素とIIA族元素をさらに含有することを特徴とする非水電解質二次電池。
2. 前記IVA族元素が化合物として前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面に付着していることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- 10 3. 前記IVA族元素の化合物が粒子の形態で前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面に付着していることを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池。
4. 前記IVA族元素がZr、Ti、及びHfのうちの少なくとも
- 15 1種であり、IIA族元素がMgであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
5. 前記IVA族元素がZrであり、前記IIA族元素がMgであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- 20 6. 前記IVA族元素と前記IIA族元素が実質的に等モル量含まれていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
7. 前記正極活物質が、コバルト酸リチウムに前記IVA族元素と前記IIA族元素を含有させたものであることを特徴とする請求項1～6
- 25 のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
8. 前記正極活物質における前記IVA族元素と前記IIA族元素の

合計の含有量が、これらの元素と、リチウム遷移金属酸化物中の遷移金属との合計に対して3モル%以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

9. 前記正極活物質の比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

10. 充電終止電圧を 4.4 V とした場合の正極と負極の充電容量比が $1.0 \sim 1.2$ となるように前記正極活物質及び金属リチウム以外の負極活物質が含まれていることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

10 11. 前記非水電解質に、溶媒として環状カーボネート及び鎖状カーボネートが含まれており、溶媒における環状カーボネートの含有割合が $10 \sim 30$ 体積%であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

12. 前記正極に、導電剤として炭素材料が含まれており、該炭素材料の含有量が正極活物質と導電剤と結着剤の合計に対して5重量%以下であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

13. 正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備え、前記正極活物質が、 Li と Co を含有し、層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物であって、周期律表IVA族元素とIIA族元素をさらに含有する化合物である非水電解質二次電池を、充電終止電圧 4.3 V 以上で充電することを特徴とする非水電解質二次電池の使用方
20 法。

14. 前記IVA族元素が化合物として前記リチウム遷移金属複合酸
25 化物の表面に付着していることを特徴とする請求項13に記載の非水電解質二次電池の使用方

15. 前記 IVA 族元素の化合物が粒子の形態で前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面に付着していることを特徴とする請求項 14 に記載の非水電解質二次電池の使用方法。
16. 前記 IVA 族元素が Zr、Ti、及び Hf のうちの少なくとも
5 1 種であり、前記 IIA 族元素が Mg であることを特徴とする請求項 13
～ 15 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池の使用方法。
17. 前記 IVA 族元素が Zr であり、前記 IIA 族元素が Mg であることを特徴とする請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池の使用方法。
- 10 18. 前記 IVA 族元素と前記 IIA 族元素が実質的に等モル量含まれていることを特徴とする請求項 13 ～ 17 のいずれか 1 項に記載の非水電解質の使用方法。

図 1

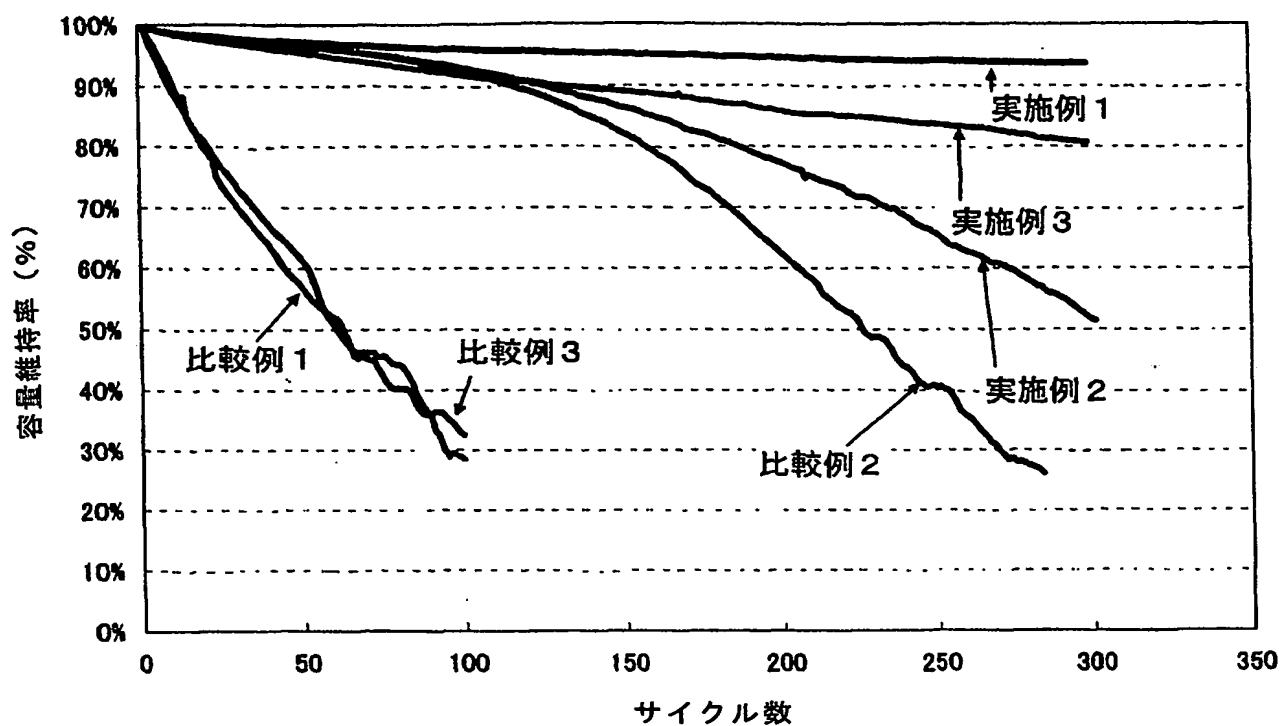


図 2

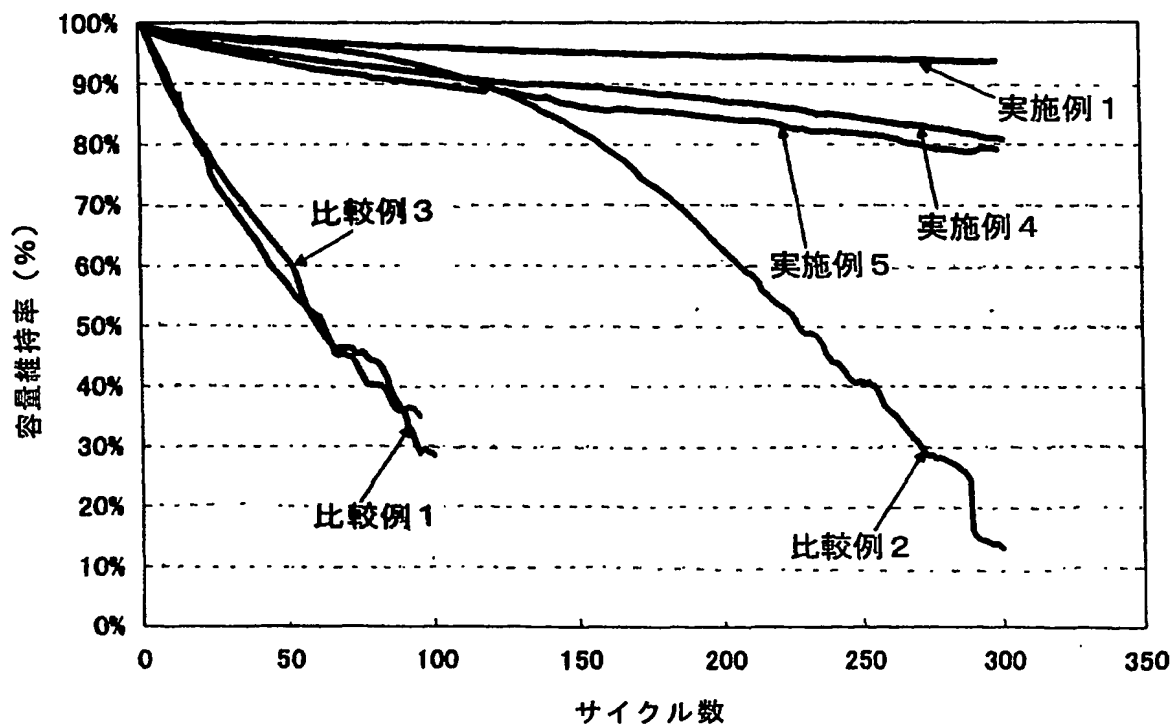


図 3

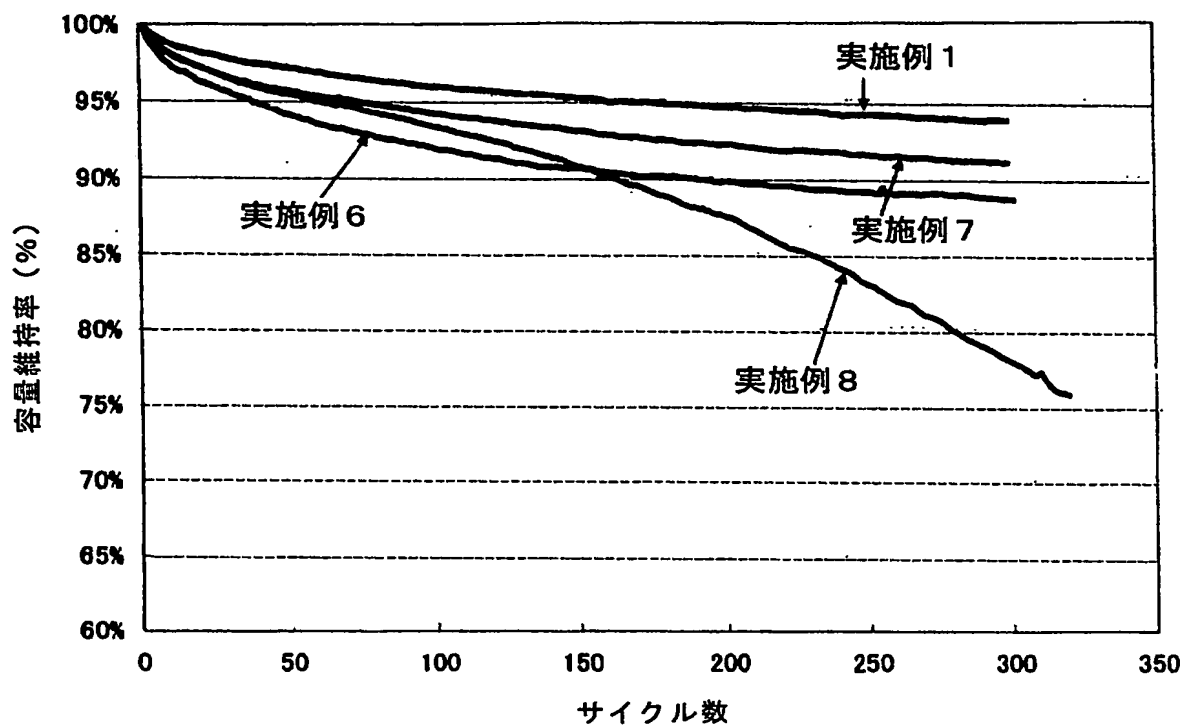


図 4

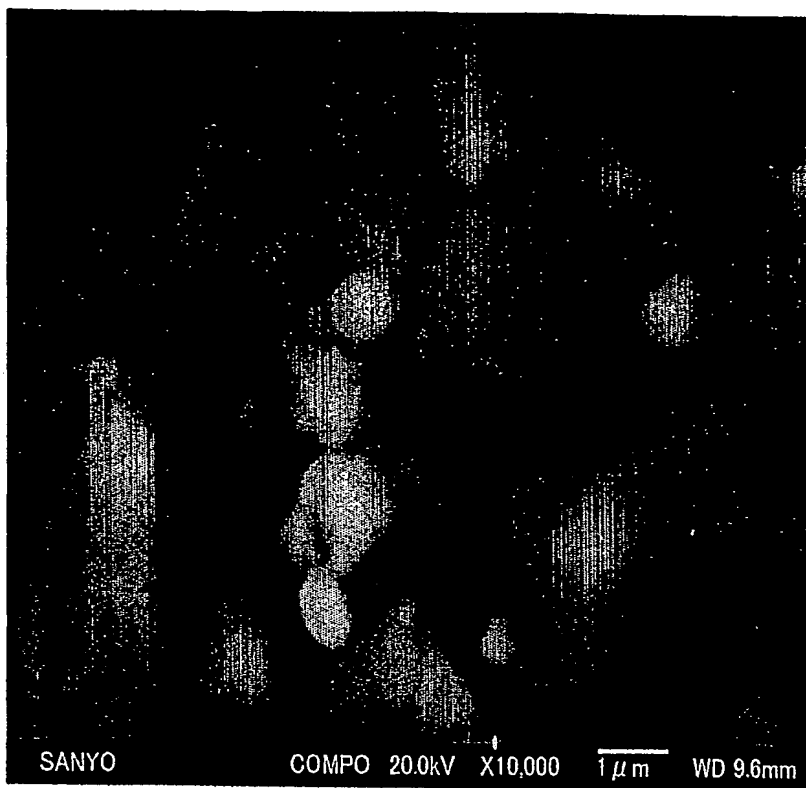


図 5

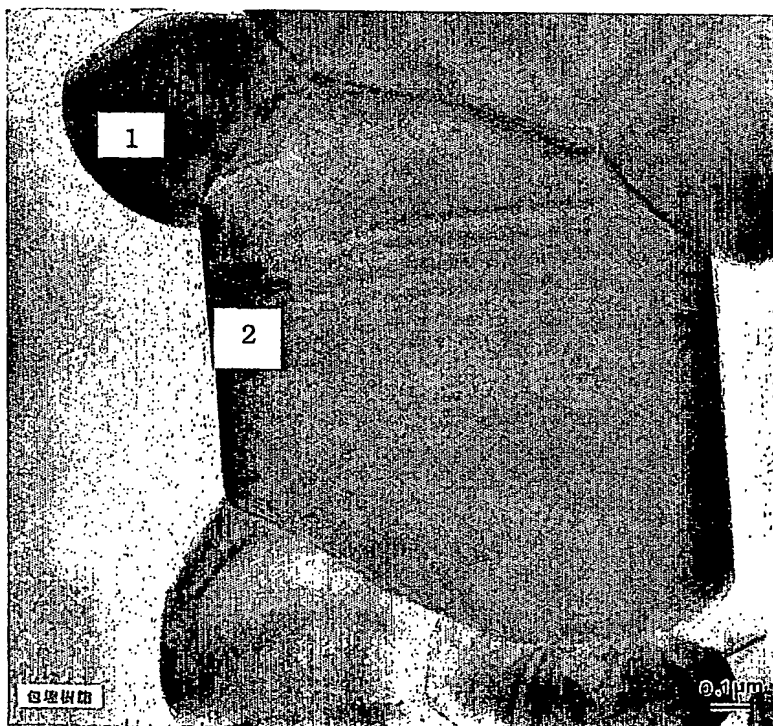


図 6

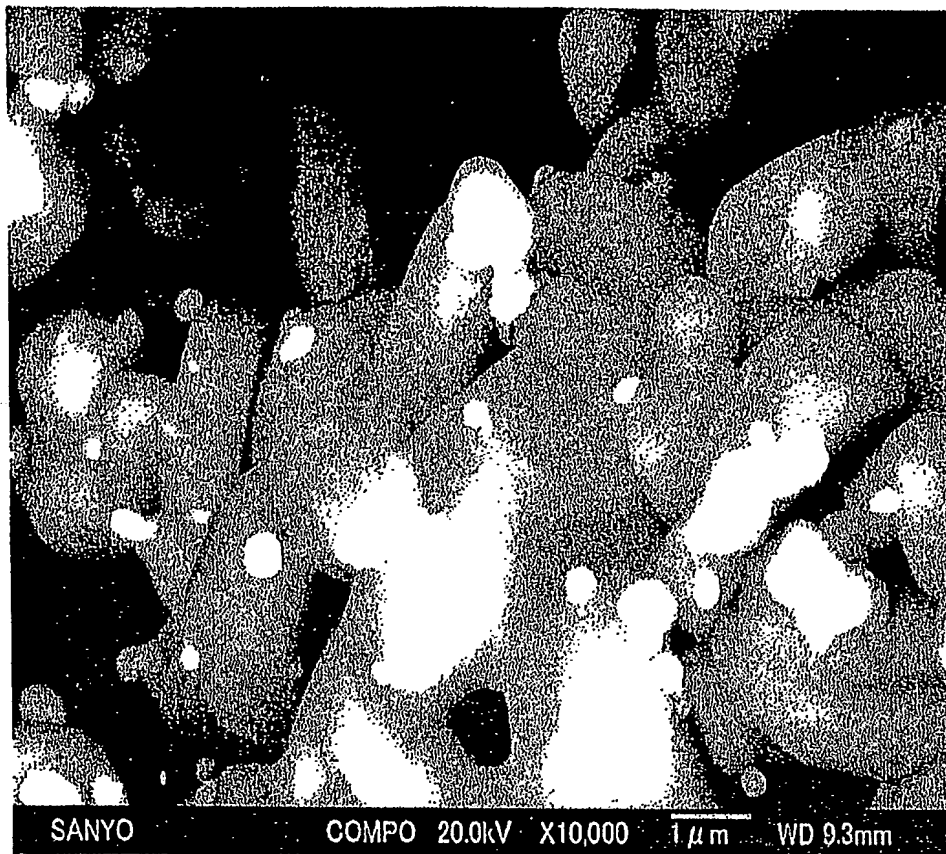


図 7



図 8

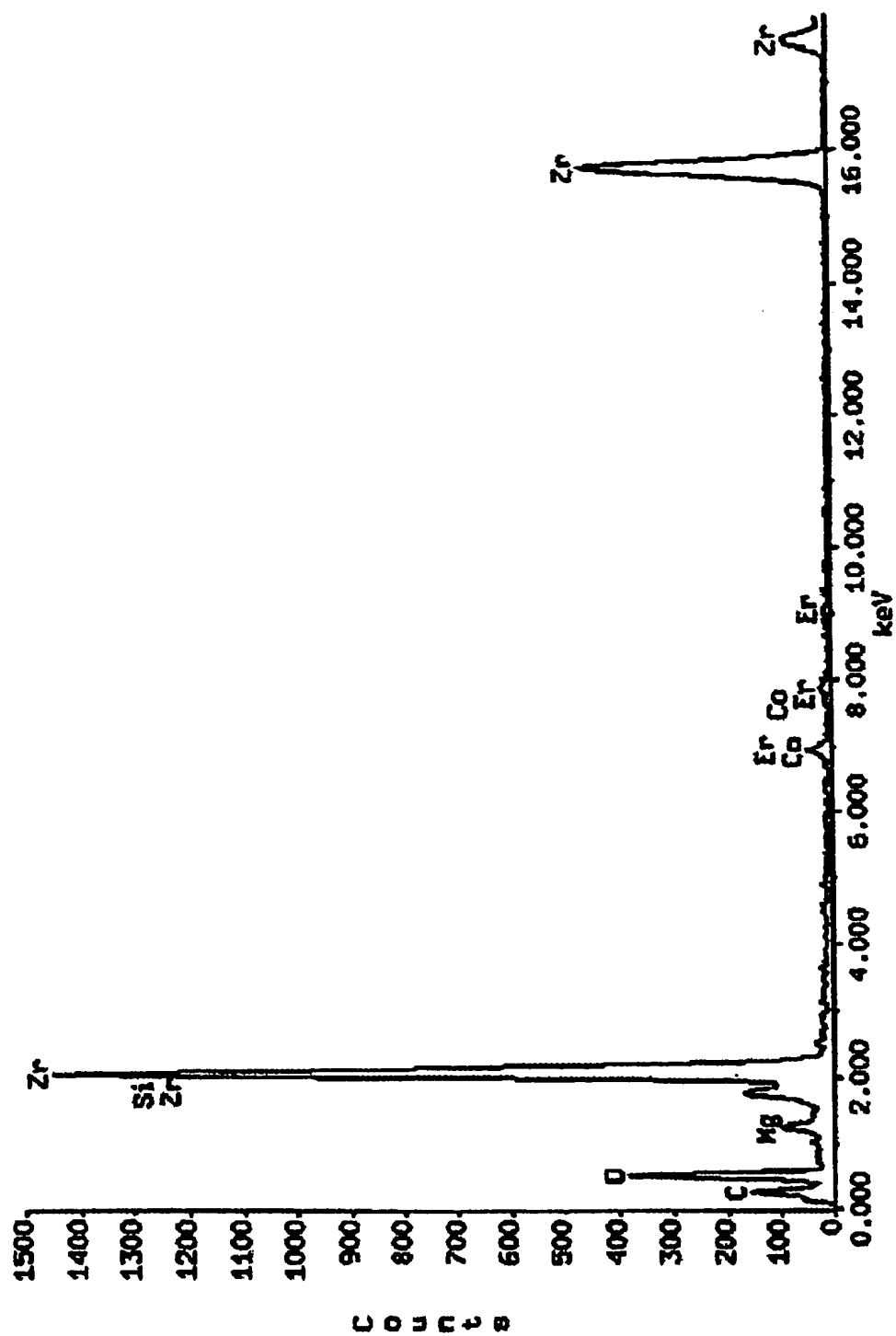


図 9

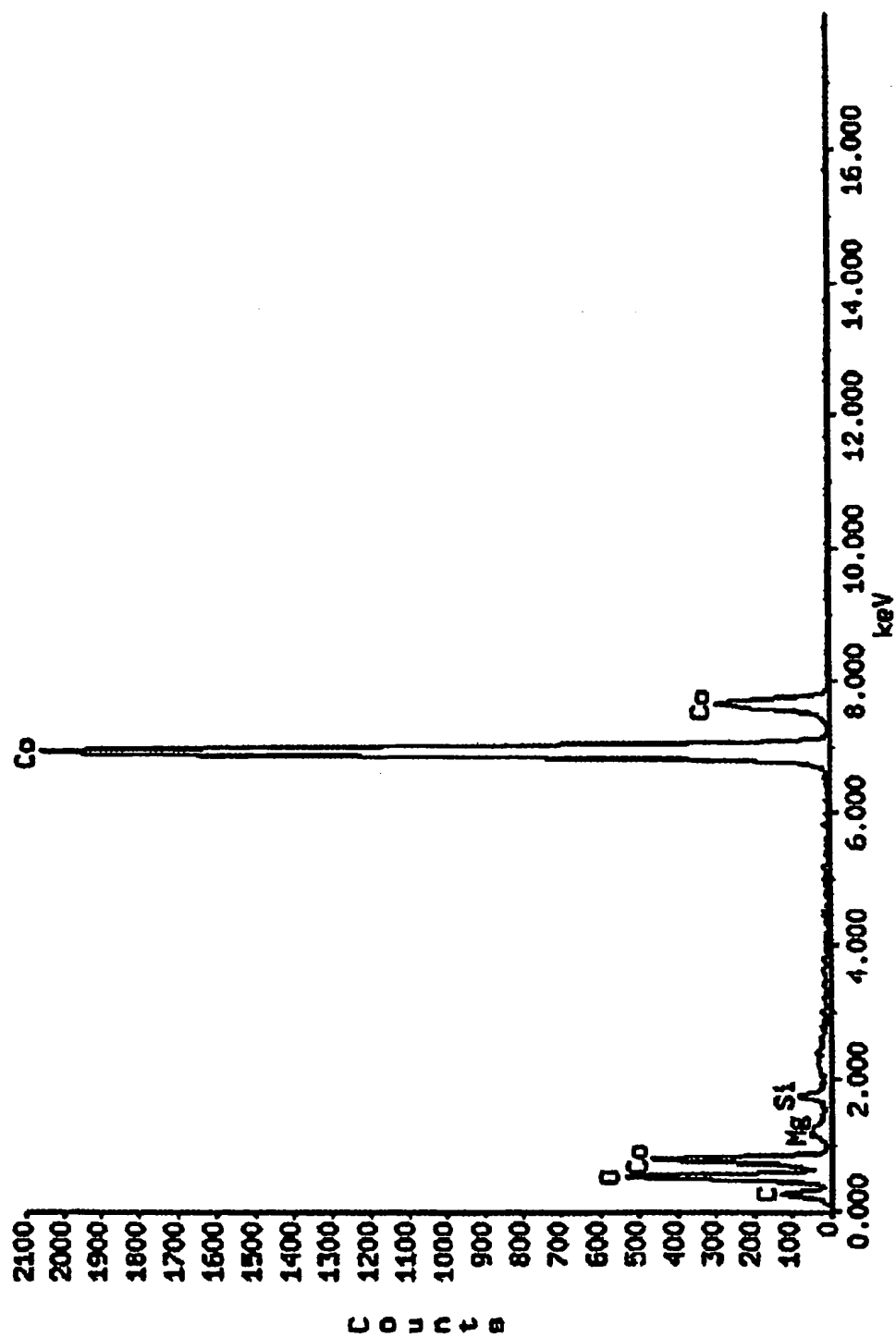


図 10

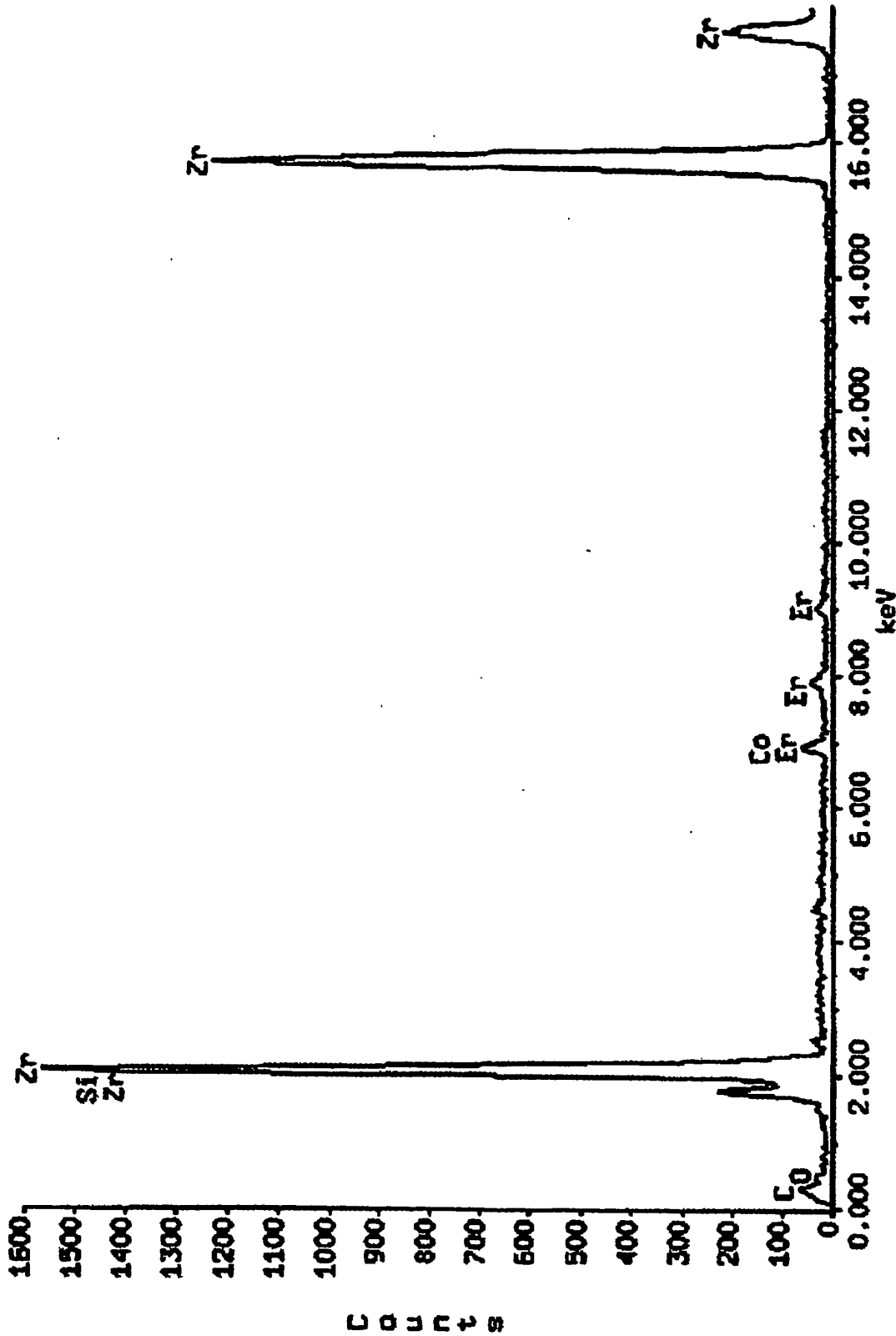
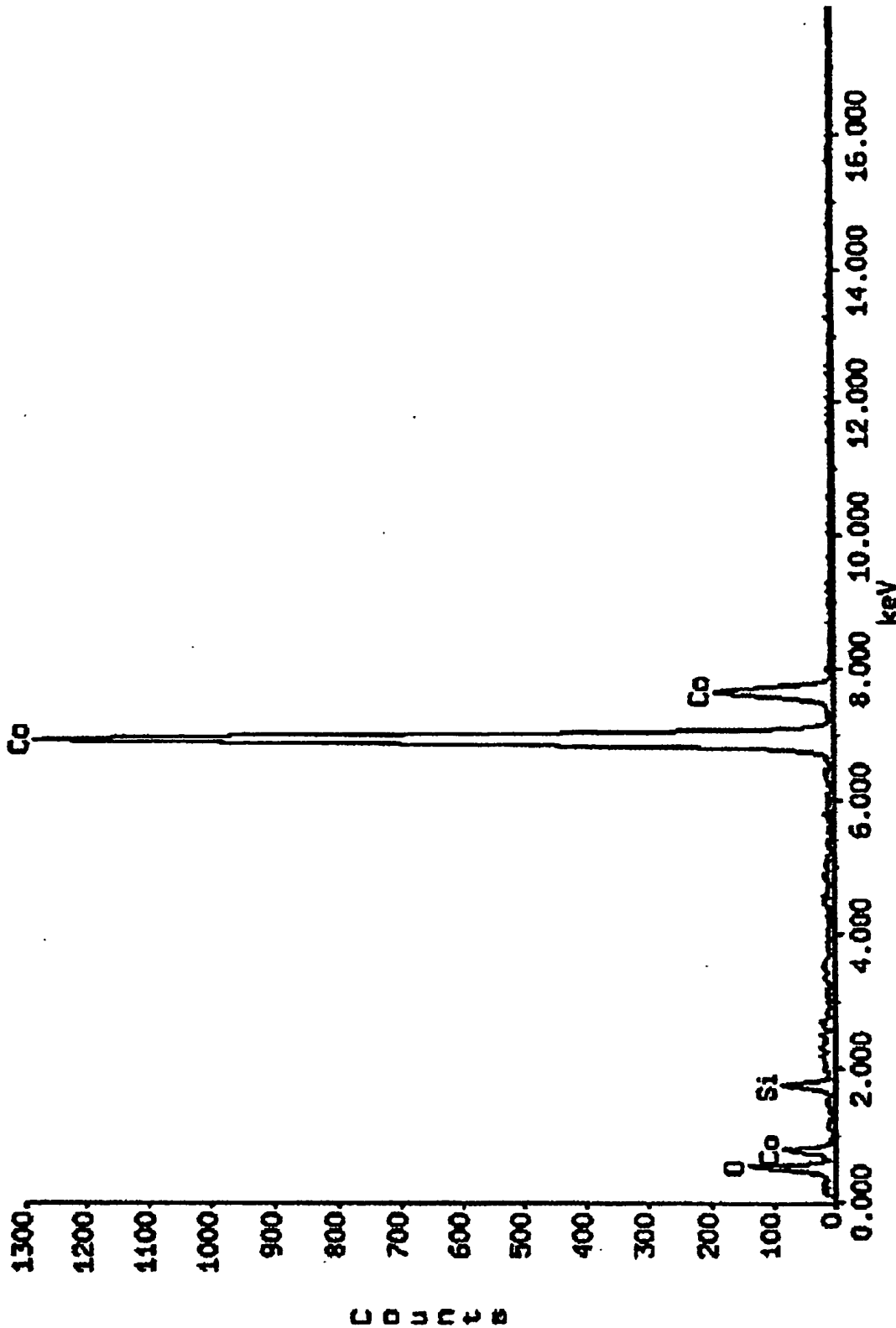


図 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40, H01M4/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/00-4/04, H01M4/36-4/62, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP 2004-103566 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Claims 1 to 8 (Family: none)	1-12
E,X	JP 2004-047437 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), Claims 1 to 5; example 3 (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 May, 2004 (07.05.04)Date of mailing of the international search report
25 May, 2004 (25.05.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000358

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-221234 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 05 August, 2003 (05.08.03), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0017] to [0024]; examples (Family: none)	1-18
P, X P, Y	JP 2003-109599 A (Toshiba Corp., Toshiba Electronic Engineering Corp.), 11 April, 2003 (11.04.03), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0021] to [0026]; examples 4, 6 & US 2002/127473 A1	1, 4-13, 16-18 2-12, 14-18
P, X P, Y	JP 2003-086181 A (Toshiba Corp., Toshiba Electronic Engineering Corp.), 20 March, 2003 (20.03.03), Claims 4, 5; Par. Nos. [0026], [0027]; examples 6 to 10 (Family: none)	1, 4-13, 16-18 2-12, 14-18
X Y	JP 11-092149 A (FMC Corp.), 06 April, 1999 (06.04.99), Claims 1 to 4, 7; examples & US 6277521 A & US 6582852 A	1, 4-13, 16-18 2-12, 14-18
Y	JP 09-293536 A (Seiko Instruments Inc.), 11 November, 1997 (11.11.97), Claims 1, 2 (Family: none)	10
A	JP 2003-500318 A (Merck Patent GmbH.), 17 January, 2003 (17.01.03), & WO 00/070694 A1 & EP 1188196 A	1-18
A	JP 2002-164053 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha), 07 June, 2002 (07.06.02), (Family: none)	1-18
A	JP 2001-351624 A (Hitachi Maxell, Ltd., Hitachi, Ltd.), 21 December, 2001 (21.12.01), (Family: none)	1-18
A	JP 2001-052704 A (Hitachi, Ltd.), 23 February, 2001 (23.02.01), (Family: none)	1-18
A	JP 08-250120 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 27 September, 1996 (27.09.96), (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40, H01M4/62

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/00-4/04, H01M4/36-4/62, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2004-103566 A (日亜化学工業株式会社), 2004.04.02, 請求項1-8 (ファミリーなし)	1-12
E, X	JP 2004-047437 A (松下電器産業株式会社), 2004.02.12, 請求項1-5, 実施例3 (ファミリーなし)	1-12
P, X	JP 2003-221234 A (日本化学工業株式会社), 2003.08.05, 請求項1-7, 【0017】-【0024】, 実施例 (ファミリーなし)	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.05.2004

国際調査報告の発送日

25.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4X

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X P, Y	JP 2003-109599 A (株式会社東芝、東芝電子エンジニアリング株式会社), 2003. 04. 11, 請求項1-10, 【0021】-【0026】, 実施例4, 実施例6 & US 2002/127473 A1	1, 4-13, 16-18 2-12, 14-18
P, X P, Y	JP 2003-086181 A (株式会社東芝、東芝電子エンジニアリング株式会社), 2003. 03. 20, 請求項4, 5, 【0026】, 【0027】, 実施例6-10 (ファミリーなし)	1, 4-13, 16-18 2-12, 14-18
X Y	JP 11-092149 A (エフエムシー・コーポレーション), 1999. 04. 06, 請求項1-4, 7, 実施例 & US 6277521 A & US 6582852 A	1, 4-13, 16-18 2-12, 14-18
Y	JP 09-293536 A (セイコーインスツルメンツ株式会社), 1997. 11. 11, 請求項1, 2 (ファミリーなし)	10
A	JP 2003-500318 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフトング), 2003. 01. 17 & WO 00/070694 A1 & EP 1188196 A	1-18
A	JP 2002-164053 A (三星エスディアイ株式会社), 2002. 06. 07 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2001-351624 A (日立マクセル株式会社, 株式会社日立製作所), 2001. 12. 21 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2001-052704 A (株式会社日立製作所), 2001. 02. 23 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 08-250120 A (三洋電機株式会社), 1996. 09. 27 (ファミリーなし)	1-18